

⑨日本国特許庁

⑩特許出願公開

公開特許公報

昭53—142454

⑪Int. Cl.²
C 08 K 9/04

識別記号
C A M

⑫日本分類 庁内整理番号
25(1) A 210.1 6358—48

⑬公開 昭和53年(1978)12月12日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭水酸化マグネシウム充填樹脂組成物

⑮特 願 昭52—56337

⑯出 願 昭52(1977)5月18日

⑰発 明 者 松本光市

倉敷市潮通3丁目13番1 旭化
成工業株式会社内

同 片山好彦

倉敷市潮通3丁目13番1 旭化

成工業株式会社内

⑱発 明 者 桜井久也

倉敷市潮通3丁目13番1 旭化
成工業株式会社内

⑲出 願 人 旭化成工業株式会社

大阪市北区堂島浜通一丁目25番
地の1

⑳代 理 人 弁理士 清水猛

明 細 書

1 発明の名称

水酸化マグネシウム充填樹脂組成物

2 特許請求の範囲

1、水酸化マグネシウムに対して、炭素数10以上の高級脂肪酸金属塩、高級脂肪酸エステル、高級脂肪酸アミド、高級脂肪族アルコール、ポリアルキレンオキサライド、ポリアルキレンオキサライドの脂肪酸エステル、シリコンオイルから選ばれる撥水性被膜形成剤1～15重量部を、120～250℃の温度範囲で水を除去できる条件で高速混合し、得られる処理水酸化マグネシウムを熱可塑性樹脂中に分散させてなる水酸化マグネシウム充填樹脂組成物。

2、撥水性被膜形成剤がヒドロキシ基もしくはハイドロジエン基を含有する高級脂肪酸塩基性金属塩、高級脂肪酸多価エステル、ポリアルキレンオキサライド、ポリアルキレンオキサライドのモノエステル、メチルハイドロジエンシリコンオイルである特許請求の範囲外1項記載の水酸化マグネシウム充填樹脂組成物。

ウム充填樹脂組成物。

3、撥水性被膜形成剤に対して抗酸化剤を併用する特許請求の範囲外1項記載の水酸化マグネシウム充填樹脂組成物。

4、水酸化マグネシウムが少くとも1.50℃以上で加熱乾燥されている特許請求の範囲外1項記載の水酸化マグネシウム充填樹脂組成物。

5、高級脂肪酸金属塩がジステアリン酸アルミニウムである特許請求の範囲外1項記載の水酸化マグネシウム充填樹脂組成物。

3 発明の詳細な説明

本発明は、耐衝撃性と成形性が同時に改良された難燃性樹脂組成物に関する。

近年の家電部品におけるUL規制の強化にみられるように、プラスチックの難燃化に対する要求は、ますます多様化、厳格化しつつある。この要求に匹敵する一つの方法として、有害ガスを発生せず、かつ熔融滴下せずに自己消火する成形材料としての水酸化マグネシウムを樹脂中に多量に配合した樹脂組成物がある。

しかし、水酸化マグネシウムを樹脂中に多量に配合した樹脂組成物は、熔融流動性の低下と揮発分の含有からくる成形性の悪化、および耐衝撃性に代表されるタフネスの低下が著しい。これを改良する方法としては、特開昭49-59841、特開昭50-119848、特願昭51-87184などが提案されている。しかしながら、脆性を高度に保持しながら、成形品外観の美観に就いて、タフネスを満足させることは困難であつた。特に、高級脂肪酸金属塩系の滑剤を無機充填剤配合樹脂組成物に添加して内部滑性を向上することにより組成物の熔融流動性を改良することは公知である(特公昭47-42925)。このことは特開昭50-119848においても説明されている。しかし、高級脂肪酸金属塩を単独に組成物に添加配合したのみでは、成形品外観の美観さ、タフネスの向上を同時に達成することは困難である。

本発明者らは、この理由が、水酸化マグネシウムの製法に起因する水酸化マグネシウム微粉体中

の水分および炭酸ガスを主成分とする揮発分が樹脂組成物中へ残存するものであることに想到し、揮発分が除去された水酸化マグネシウム微粉体粒子を撥水性被膜で被覆する本発明をなすに至つた。

すなわち、本発明は、水酸化マグネシウムに対して、炭素数10以上の高級脂肪酸金属塩、高級脂肪酸エステル、高級脂肪酸アミド、高級脂肪族アルコール、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサライドの脂肪酸エステル、およびシリコンオイルから選ばれる撥水性被膜形成剤1~15重量%を、120~250℃の温度範囲で水を除去できる条件下で高温混合し、得られる処理水酸化マグネシウムを熱可塑性樹脂中に混練分散させてなる水酸化マグネシウム充填樹脂組成物である。

本発明において水酸化マグネシウムとは、平均粒子径0.5~50μ、より好ましくは1~15μで、比表面積が30m²/g以下、より好ましくは10m²/g以下の微粉体である。

本発明において、水酸化マグネシウム微粉体を

被覆する撥水性被膜形成剤としては、炭素数10以上の高級脂肪酸金属塩、高級脂肪酸エステル、高級脂肪酸アミド、高級脂肪族アルコール、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサライドの脂肪酸エステル、シリコンオイルから選ばれる1種あるいは2種以上の混合物である。高級脂肪酸金属塩としては、たとえば、ジステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸ナトリウム、パルミチン酸マグネシウム、ミリスチン酸亜鉛、ベヘニン酸アルミニウム、オレイン酸カルシウム、トリステアリン酸アルミニウム等の飽和および不飽和脂肪酸塩、塩基性塩が可能である。特に、ジステアリン酸アルミニウムが良好な結果を与える。

高級脂肪酸エステルとしては、たとえば、ステアリン酸モノグリセリド、モンタン酸エチレングリコール、モンタン酸ブチレングリコール、トリメチロールプロパントリパルミテート、ペンタエリスリトールテトラステアレート、ステアリン酸

メチル、ステアリン酸エチレングリコール等の低級アルコールエステル、多価アルコールエステルが可能である。

高級脂肪酸アミドとしては、たとえば、ステアリン酸アミド、パルミチン酸アミド、メチレンビスステアロアミド、エチレンビスステアロアミド、ポリオキシエチレンオクタデシルアミン等がある。

高級アルコールとしては、たとえば、ステアリルアルコール、セチルアルコール等がある。

ポリアルキレンオキサイドとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等があるが、分子量が200~10000のものが好ましい。

ポリアルキレンオキサライドの脂肪酸エステルとしては、たとえば、ポリエチレングリコールモノステアリン酸エステル、ポリエチレングリコールモノアクリル酸エステル、ポリエチレングリコールモノメタクリル酸エステル、ポリプロピレングリコールモノパルミチン酸エステル等がある。

シリコンオイルとしては、たとえば、メチル

シリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル、メチルヒドロジエンシリコンオイル、ポリオキシアルキレン変性シリコンオイル、アミノ変性シリコンオイル等があり、標準粘度は25℃において15センチストークス以上であることが好ましい。

撥水性被膜形成剤としては、水酸化マグネシウムと化学的親和性ないし化学的結合性を有するヒドロキシ基もしくはヒドロジエン基を含有している高級脂肪酸塩基性金属塩、高級脂肪酸多価エステル、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイドのモノエステル、メチルヒドロジエンシリコンオイル等が特に好適であり、特にジステアリン酸アルミがその効果と経年性の点ですぐれている。

本発明においては、上記撥水性被膜形成剤の使用量は、水酸化マグネシウムに対して1～15重量%の範囲にあり、より好ましくは3～10重量%の範囲にあるが特に7～10重量%の範囲は品質のバラツキが少なく好ましい。上記範囲より

上記の混合は、水を除去できる条件下で行う必要がある。液体状の水の存在下で、撥水性被膜形成剤で水酸化マグネシウム粒子を被覆すると、普通の乾燥では粒子内に含まれた水を除去することが困難となり、成形時に水が放出されて成形品外観が悪化する。また、水酸化マグネシウムの炭化が生じ易くなる。また、組成物のタフネスも、水を除去できる条件下で行う場合に比して低いものとなる。したがって、上記反応に際しては、水酸化マグネシウム微粉体は予備乾燥されていることが望ましく、水分率は1%以下、好ましくは0.3%以下（カールフィッシャー水分測定法）であることが望ましい。特に、湯水もしくは蒸気から製造された水酸化マグネシウムの粒子は単結晶の微細であり、これに吸収された水を除去するには、150℃以上特に好ましくは250℃以上分解温度以下の高温で乾燥するか、100℃以上で減圧乾燥することが好ましい。

また、上記混合において発生する水ないし揮発分は、系外に除去するような条件で行なうことが

特開昭53-142454(3)
も少ない場合は、本発明の効果は顕著なものではなく、上記範囲よりも多い場合は、離脱性の低下、機械的強度の低下、成形品の変色等が著しくなる。

本発明において、処理水酸化マグネシウムを得る方法としては、120～200℃の温度範囲で、水を除去できる条件下で、水酸化マグネシウムと撥水性被膜形成剤を高速混合することが必要である。

混合する装置としては、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダー、ボールミル、各種微粉砕機等が利用できるが、特に、加熱ジャケットを有するヘンシェルミキサータイプの高速攪動混合機が好適である。

水酸化マグネシウムと撥水性被膜形成剤を加熱混合する温度域は120～250℃の範囲であり、より好ましくは140～200℃の範囲である。この温度範囲よりも高い場合は、脂肪酸の分解により成形品の外観が悪くなり、低い場合は、本発明の効果は得られない。

好ましい。たとえば、乾燥気流下に高温で混合、水と共沸性の溶媒を使用、あるいは極めて高温の反応温度を選択して系を開放する等の方法がある。

また一方、水酸化マグネシウムは水分の存在下、空気中の炭酸ガスを吸収して、マグネシウムの正炭酸塩、重炭酸塩、塩基性炭酸塩等の熱的に不安定な塩を形成し易い。これらの生成量は極めて少ないものであるが、樹脂組成物の成形時には、拡大された不良現象をひきおこす。したがって、これらの熱的不安定な塩を予め分解しておくこと、および原料水酸化マグネシウムもしくは処理 $Mg(OH)_2$ の製造できるだけ空気もしくは炭酸ガスに接触させる時間、機会を最少にすることが必要である。そのためにも、150℃以上特に250℃以上分解温度以下のできるだけ高温で乾燥することが好ましく、水酸化マグネシウム表面は密なコーティングがなされていることが好ましいことである。

上記混合において、次の成分として抗酸化剤、シリコンオイルの酸化触媒等を共存することができ、抗酸化剤としては、通常用いられている

フェノール系抗酸化剤、リン系抗酸化剤、硫黄系抗酸化剤等のいずれを用いてもよいが、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、2,4-ジ-*t*-ブチルヒドロキノン、2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス-(6-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス-(6-*t*-ブチル-*m*-クレゾール)、テトラキス-(メチレン-1,3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナメート)メタン、オクタデシル-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート等が好ましく用いられる。

抗酸化剤の使用量は、水酸化マグネシウム100重量部に対して0.01~1.0重量部、好ましくは0.1~0.7重量部の範囲にある。抗酸化剤の添加により、組成物のタフネス向上効果が認められる。その作用機構は不明であるが、処理水酸化マグネシウムの有機質部分の熱安定化に作用していると思われる。かくして得られる処理水酸化マグネシウムは親水性を示し、吸湿性も低いものである。

潤滑剤、たとえば、硬脂酸カルシウム、酸化カルシウム、タルク、クレー、亜鉛華、硬脂酸バリウム、シリカ、硬脂酸マグネシウム、酸化マグネシウム、ガラス微細を含有できるし、有機ハロゲン化合物、無機もしくは有機リン化合物、三酸化アンチモン等の、いわゆる難燃剤を少量併用することも可能である。さらに、それぞれの目的で、熱安定剤、紫外線吸収剤、架橋剤、パーオキサイド、帯電防止剤、発泡剤、カーボンブラック等の顔料、その他の添加剤を含有することができる。

以下に実施例により本発明を説明する。なお、実施例中の部および％は、重量部および重量％である。

実施例1

平均粒子径3.5μ、BET比表面積7m²/g、水分率0.6％の水酸化マグネシウム粉末100部を250℃で30分間攪拌下に乾燥し、水分率0.2％とした。これをヘンシエルミキサー中、150℃で15分間、ジステアリン酸アルミニウム8部と混合した。混合は開放系とし、乾燥気流下で行

本発明において熱可塑性樹脂とは、高密度ポリエチレン、中低密度ポリエチレン、結晶性ポリプロピレン、結晶性エチレン-プロピレンブロックポリマー、ポリブテン、エチレンもしくはプロピレンを80重量％以上含有するα-オレフィン共重合体、およびこれらの混合物からなるポリオレフィン類、ポリアミド、塩化ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、ポリフェニレンオキサイド系樹脂、その他各種の熱可塑性樹脂およびこれらの混合物が適用可能である。また、組成物の耐衝撃性を改善するため、各種合成エラストマー、樹脂改質材を配合することは可能である。

本発明の組成物を得るための混練方法は、ロール、バンバリーミキサー、一軸押出機、二軸押出機等を用いた通常の熔融混練法が用いられる。また、本発明の組成物は射出成形以外に、押出成形、圧縮成形、カレンダー成形、発泡成形等各種の成形に供しうる。

本発明の組成物には、上記の配合以外に無機充

なつた。得られた処理水酸化マグネシウムは親水性を示した。

この処理水酸化マグネシウム55％と、MFI3.5、密度0.90の結晶性エチレン-プロピレンブロックポリマー45％を、バンバリーミキサーを用いて混練して組成物を製造し、射出成形により試験片を作成し、評価した。結果を表1表に参考例と示す。

参考例1-1

実施例1で使用した水酸化マグネシウム100部を乾燥後、ジステアリン酸アルミニウム8部とヘンシエルミキサー中で、室温(20℃)で15分間混合した。混合は開放系としたが、乾燥気流は止めた。得られた処理水酸化マグネシウムは一部親水性を示した。

この処理水酸化マグネシウムを使用して、実施例1と同様に樹脂組成物を製造し、評価した。

参考例1-2

実施例1で使用した水酸化マグネシウム50.9％、ジステアリン酸アルミニウム4.1％、エチレ

シープロピレンブロックコポリマー 4.5g を予備混合して、パンバリーミキサーを用いて樹脂組成物を製造し、評価した。

参考例 1-3

実施例 1 で使用した水酸化マグネシウム 6.6g、エチレンープロピレンブロックコポリマー 4.5g をパンバリーミキサーを用いて実施例 1 と同様にして樹脂組成物を製造し、評価した。

オ 1 表

	MFI ¹⁾ g/10分	アイソット衝撃強度 ²⁾ kg-cm/cm	引張伸び ³⁾ %	成形品外観 ⁴⁾
実施例 1	3.5	9	20	良好
参考例 1-1	2.3	4	7	シルバー
参考例 1-2	2.0	3	6	シルバー
参考例 1-3	0.3	2	1.5	シルバーとフローマーク

1) ASTM D1238 (L法)

2) ASTM D256 ノッチ付き

3) ASTM D639

4) 射出成形品の表面に現れる外観不良現象を目視したもので、シルバーとは射出ゲートから放射線状に出る銀糸マーク、フローマークとは射出ゲートを中心とする放射マーク。

1) 日本油脂製 ノニオン B-18

2) 東芝シリコン製 T87 484

実施例 3

実施例 1 で使用した水酸化マグネシウムの代わりに、平均粒子径 1.2 μ、BET 比表面積 10 m²/g、水分率 0.5% の乾燥水和液から製造された水酸化マグネシウムを用いることを除いては、実施例 1 と同様にして処理水酸化マグネシウムを製造後、樹脂組成物を製造し、評価した。その際、ジステアリン酸アルミニウムの使用量を変更した結果をオ 3 表に示す。

オ 3 表

	ジステアリン酸アルミニウムの使用量 (部)	MFI	アイソット衝撃強 度	引張伸 び	成形品 外観
実施例 3-1	1.1	1.0	9	12	良好
参考例 3-2	8	3.5	11	10	良好
参考例 3-3	5	3.0	7	5	良好
参考例 3-4	3	2.0	5	2	良好
参考例 3-5	0	0.1	2	1	不良
実施例 5	8	3.9	12	14	良好

実施例 2

実施例 1 において、ジステアリン酸アルミニウムの代わりに、オ 2 表に記載の各種撥水性樹脂形成剤を用いて、実施例 1 と同様にして処理水酸化マグネシウムを製造した。

この処理水酸化マグネシウム 6.6g とエチレンープロピレンブロックコポリマー 4.5g を、実施例 1 と同様パンバリーミキサーを用いて樹脂組成物を製造し、評価した。結果をオ 2 表に示す。

オ 2 表

	撥水性樹脂形成剤 種類	量(部)	MFI	アイソット衝撃強 度	引張伸 び
実施例 2-1	ステアリン酸マグネシウム	8	2.5	5	13
参考例 2-2	ミリスチン酸亜鉛	8	2.3	4	11
参考例 2-3	ベンチエリスリットナト ラステアレート	8	2.5	4	12
参考例 2-4	ステアリン酸アミド	8	2.5	4	11
参考例 2-5	ポリエチレングリコール モノステアレート	8	2.7	5	14
参考例 2-6	メチルヒドロキシエンシ リコン	5	2.5	5	14

実施例 4

実施例 1 で製造した処理水酸化マグネシウムを使用して、実施例 1 で使用したエチレンープロピレンブロックコポリマー、MFI 3.5、密度 0.91 の結晶性ポリプロピレンホモポリマー、および MFI 1.0、密度 0.953 の高密度ポリエチレンをそれぞれ使用して、オ 4 表に記載の割合で樹脂組成物を製造し、評価した。

また、実施例 1 で製造した処理水酸化マグネシウムを使用して、ナイロン 66 (商標名「レオナ 1300」旭化成製) とオ 4 表に記載の割合で、押出機を用いて樹脂組成物を製造し、評価した。

また、実施例 1 で製造した処理水酸化マグネシウム 100 部と重合度 1000 のポリ塩化ビニル 100 部、DOP 10 部、TOP 20 部、ステアリン酸鉛 1 部、鉛白 2 部とからなる樹脂組成物を製造し、評価した。燃焼試験時の発炎性は著しく改善されたものであった。

オ 4 数

	ポ リ マ ー	処理水酸化 マグネシウム 使用量%	MFI	アイン ツト衝 撃強度	引張 伸び
実施例4-1	エチレンプロピレン ブロックコポリマー	50	4.0	8	26
# 4-2	#	60	2.8	4	9
# 4-3	結晶性ポリプロピレン	50	4.5	4	18
# 4-4	#	60	3.0	3	7
# 4-5	高密度ポリエチレン	40	0.5	46	55
# 4-6	#	50	0.3	41	38
# 4-7	ナイロン66	40	—	4	5
# 4-8	#	50	—	3	3
# 4-9	ポリ塩化ビニル	43	—	3	40

■圧縮成形により試験片を作成

実施例5

実施例3で使用した水酸化マグネシウム100部に対して、ジステアリン酸アルミニウム8部、アトラキス-[メチレン-(3,6-ジ-セ-ブチル-4-ヒドロキシヒドロキシナレート)]メタン0.4部を、実施例1と同様に混合して処理水酸化マグネシウムを得た。

特開昭53-142454(G)
この処理水酸化マグネシウム54%、実施例1
で使用したコポリマー45%、カーボンブラック
1.0%とからなる樹脂組成物を、実施例1と同様
にして製造し、評価した。結果はオ3表に示した。

代理人弁理士 清水 猛

昭 56 7.23

特許法第17条の2の規定による補正の掲載
昭和52年特許願第 56337 号(特開昭
53-142454 号 昭和53年12月12日
発行公開特許公報 53-1425 号掲載) につ
いては特許法第17条の2の規定による補正があっ
たので下記のとおり掲載する。

Int.Cl.	識別 記号	庁内整理番号
C08K 9/04	CAM	6911 4J

手 続 補 正 書

3 2 5
昭和56年8月25日

特許庁長官 島田春樹 殿

1、事件の表示

特願昭52-56337号

2、発明の名称

水酸化マグネシウム充填樹脂組成物

3、補正をする者

事件との関係・特許出願人

(008) 旭化成工業株式会社

4、代理人

東京都港区虎ノ門一丁目2番29号虎ノ門産業ビル5階

(6028) 弁理士 清水 猛

5、補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6、補正の内容

明細書
第10頁12行の「の製造できる材料」を

「の製造後できる材料」と訂正

(56.2.4)

特許
56.3.25